

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-16517
(P2019-16517A)

(43) 公開日 平成31年1月31日(2019.1.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	5HO29
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	5HO50
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-133109 (P2017-133109)
(22) 出願日 平成29年7月6日 (2017.7.6)

(71) 出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(71) 出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(74) 代理人 100104499
弁理士 岸本 達人
(74) 代理人 100101203
弁理士 山下 昭彦
(74) 代理人 100129838
弁理士 山本 典輝
(72) 発明者 大瀧 光俊
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

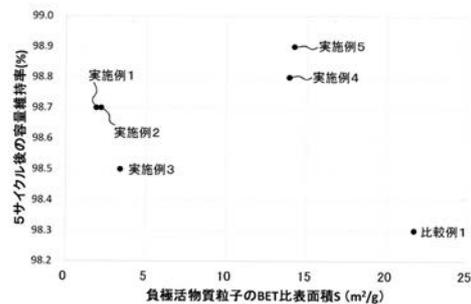
(54) 【発明の名称】 全固体リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性が良好な全固体リチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 負極は、負極活物質粒子、導電材、及び固体電解質を含有し、前記負極活物質粒子は、Si単体及びSiOからなる群より選ばれる少なくとも一種の活物質を含み、前記負極活物質粒子のBET比表面積が $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内であることを特徴とする、全固体リチウムイオン二次電池。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

全固体リチウムイオン二次電池であって、
負極は、負極活物質粒子、導電材、及び固体電解質を含有し、
前記負極活物質粒子は、S i 単体及びS i O からなる群より選ばれる少なくとも一種の活物質を含み、

前記負極活物質粒子のB E T比表面積が $1.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $14.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の範囲内であることを特徴とする、全固体リチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記負極の体積を100体積%としたときの前記導電材の体積割合(%)を、前記B E T比表面積により除して得られる値が、0.12以上6.03以下の範囲内である、請求項1に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

10

【請求項 3】

全固体リチウムイオン二次電池であって、
負極は、負極活物質粒子、導電材、及び固体電解質を含有する負極合材を用いて形成され、

前記負極活物質粒子は、S i 単体及びS i O からなる群より選ばれる少なくとも一種の活物質を含み、

前記負極活物質粒子のB E T比表面積が $1.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $14.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の範囲内であることを特徴とする、全固体リチウムイオン二次電池。

20

【請求項 4】

前記負極合材の体積を100体積%としたときの前記導電材の体積割合(%)を、前記B E T比表面積により除して得られる値が、0.12以上6.03以下の範囲内である、請求項3に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

前記固体電解質が硫化物固体電解質である、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記導電材が、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、及び、カーボンナノファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素系素材である、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、全固体リチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

L i と合金を形成することが可能なS i 等の金属を含有する活物質(合金系活物質)は、炭素系の負極活物質と比較して体積当たりの理論容量が大きいことから、このような合金系活物質を負極に用いたリチウムイオン電池が提案されている。

40

【0003】

特許文献1には、負極活物質粉末として平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下である合金系活物質を使用した二次電池用負極合材及び当該負極活物質粉末を含む負極層を含む全固体リチウムイオン電池が開示されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献1】特開2013-69416号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

50

【0005】

しかしながら、特許文献1で開示されているような、負極活物質として合金系活物質を用いた全固体リチウムイオン二次電池では、充放電サイクルを繰り返した場合の容量維持率が低かった。

本開示は、上記実情に鑑み、Si単体を含有する負極活物質粒子を含む負極を有し、サイクル特性が良好である全固体リチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示の第1の全固体リチウムイオン二次電池は、負極が、負極活物質粒子、導電材、及び固体電解質を含有し、前記負極活物質粒子は、Si単体及びSiOからなる群より選ばれる少なくとも一種の活物質を含み、前記負極活物質粒子のBET比表面積が $1.9\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内であることを特徴とする。

10

【0007】

本開示の第1の全固体リチウムイオン二次電池においては、前記負極の体積を100体積%としたときの前記導電材の体積割合(%)を、前記BET比表面積により除して得られる値が、0.12以上6.03以下の範囲内であることが好ましい。

【0008】

本開示の第2の全固体リチウムイオン二次電池は、負極が、負極活物質粒子、導電材、及び固体電解質を含有する負極合材を用いて形成され、前記負極活物質粒子は、Si単体及びSiOからなる群より選ばれる少なくとも一種の活物質を含み、前記負極活物質粒子のBET比表面積が $1.9\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内であることを特徴とする。

20

【0009】

本開示の第2の全固体リチウムイオン二次電池においては、前記負極合材の体積を100体積%としたときの前記導電材の体積割合(%)を、前記BET比表面積により除して得られる値が、0.12以上6.03以下の範囲内であることが好ましい。

【0010】

本開示においては、前記固体電解質が硫化物固体電解質であってもよい。

本開示においては、前記導電材が、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、及び、カーボンナノファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素系素材であってもよい。

30

【発明の効果】

【0011】

本開示によれば、Si単体等を含有する負極活物質粒子を含む負極を備え、サイクル特性が良好である全固体リチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】全固体リチウムイオン二次電池の構成例の模式図である。

【図2】実施例1 - 実施例5及び比較例1に使用された負極活物質粒子のBET比表面積と、対応する全固体リチウムイオン二次電池における5サイクル後の容量維持率との関係を示すグラフである。

40

【図3】実施例1 - 実施例8及び比較例1 - 比較例2に関する各C/S値と、対応する全固体リチウムイオン二次電池における5サイクル後の容量維持率との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本開示の第1の全固体リチウムイオン二次電池は、負極が、負極活物質粒子、導電材、及び固体電解質を含有し、前記負極活物質粒子は、Si単体及びSiOからなる群より選ばれる少なくとも一種の活物質を含み、前記負極活物質粒子のBET比表面積が $1.9\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内であることを特徴とする。

50

【0014】

本開示の第2の全固体リチウムイオン二次電池は、負極が、負極活物質粒子、導電材、及び固体電解質を含有する負極合材を用いて形成され、前記負極活物質粒子は、Si単体及びSiOからなる群より選ばれる少なくとも一種の活物質を含み、前記負極活物質粒子のBET比表面積が $1.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $14.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の範囲内であることを特徴とする。

【0015】

本開示の第1の全固体リチウムイオン二次電池（以下、第1の発明と称する場合がある。）と、本開示の第2の全固体リチウムイオン二次電池（以下、第2の発明と称する場合がある。）とは、負極の構成において相違するが、その他は共通する。したがって、以下、主に第1の発明について説明し、必要に応じて第2の発明の説明を加える。

10

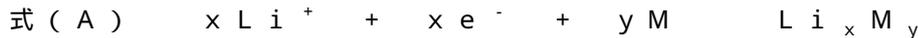
【0016】

Liと合金を形成可能な金属自体はイオン伝導性及び電子伝導性が低いことから、通常、当該金属を負極活物質として用いる場合には、負極中に負極活物質と共に固体電解質と導電材を含有させる。

【0017】

また、負極活物質としてLiと合金を形成可能な金属（以下、Liと合金を形成可能な金属をMと記載することがある。）を使用する場合、リチウムイオン二次電池の充電に伴い、負極において、下記式（A）に示すような、いわゆる電気化学的合金化反応が起こる。

20



また、リチウムイオン二次電池の放電に伴い、負極では、下記式（B）に示すように、LiとMとの合金からLiイオンの離脱反応が起こる。



Liと合金を形成可能な金属を負極活物質として使用したリチウムイオン二次電池では、上記式（A）及び式（B）に示すLiの挿入・離脱反応に伴う体積変化が大きい。

【0018】

一方、負極活物質として金属Mの酸化物（MO）を使用する場合、リチウムイオン二次電池の充電に伴い、負極において、下記式（C）に示す電気化学反応により、金属Mが生成する場合がある。

30



式（C）により酸化物MOから生じた金属Mには、上記式（A）又は（B）の電気化学反応によりLiの挿入・離脱が可能となるため、一般的に、酸化物MOも合金系活物質の範疇に分類される。Liの挿入・離脱反応に伴う体積変化が大きいという点において、酸化物MOは金属Mと同様である。

【0019】

特許文献1には、負極活物質の粉末の平均粒径が小さいほど負極活物質と固体電解質との接触点が多くなるため好ましい旨の記載がある。

しかし、本研究者らは、Si等の合金系負極活物質を用いた場合、負極内で負極活物質粒子同士の凝集が生じやすくなり、負極内の電子伝導パスが阻害されてしまう結果、特に初期段階において容量維持率が悪化する場合があることを知見した。

40

【0020】

負極内の電子伝導パスは、主に、上記式（A）及び（B）に示す反応を担う負極活物質粒子と、負極内の導電材との表面接触により形成される。Liの挿入・離脱反応に伴い負極活物質粒子の体積は変化し、負極活物質粒子の激しい膨張収縮によって、隣接する導電材との表面接触が安定して確保できないという問題がある。負極中において、負極活物質粒子と導電材との表面接触に偏りが生じると、当該表面接触が少ない部分では電子伝導パスが狭くなる。

このように電子伝導パスが狭い部分では、充放電に伴う負極活物質粒子の膨張収縮が繰り返されることによって、徐々に電子伝導パスが切断されるため、結果として、リチウム

50

イオン二次電池の容量維持率が悪化すると考えられる。

本開示の全固体リチウムイオン二次電池では、BET比表面積が上記範囲にある負極活物質粒子を使用することで、良好なイオン伝導性を維持しつつ、負極活物質粒子と導電材との接触を十分に確保することができるため、容量維持率を高く保つことができると考えられる。

【0021】

以下、本開示の全固体リチウムイオン二次電池について詳細に説明する。

【0022】

1. 全固体リチウムイオン二次電池

二次電池として機能するものであれば、本開示の全固体リチウムイオン二次電池の構成に特に制限はない。図1に示すように、典型的には、正極2、負極3、並びに、当該正極2及び当該負極3の間に配置される固体電解質層1を備え、正極-固体電解質層-負極集合体101として構成される。この正極-固体電解質層-負極集合体101は、正極、固体電解質層及び負極がこの順序で配列され、直接または他の材料からなる部分を介して接合していてもよく、さらに、正極上の固体電解質層が存在する位置とは反対側（正極の外方側）、及び、負極上の固体電解質層が存在する位置とは反対側（負極の外方側）のうちの片方又は両方の側に、他の材料からなる部分が接合していてもよい配列構造を有する各部の集合体である。

上記の正極-固体電解質層-負極集合体101に、集電体等の他の部材を取り付けることにより、全固体電池の機能的単位であるセルが得られ、当該セルをそのまま全固体リチウムイオン電池として用いてもよいし、複数のセルを集積して電気的に接続することによりセル集合体として、本開示の全固体リチウムイオン電池として用いてもよい。

図1で示すように、全固体リチウムイオン二次電池は、既に広く使用されている非水電解質を用いたリチウムイオン二次電池の構成と異なり、液相の電解液を備えていないことがその特徴である。すなわち、電解質が固体相からなり、固体相の電解質と固体相の正極及び負極とそれぞれ電気化学的に接触している点において、構造的に大きく異なる。

【0023】

1-1. 負極

第1の発明において、負極は、負極活物質粒子、導電材、及び固体電解質を含有する。一方、第2の発明において、負極は、負極活物質粒子、導電材、及び固体電解質を含有する負極合材を用いて形成される。

両発明における負極は、負極活物質粒子、導電材、及び固体電解質を含有する点で共通する。したがって、以下、これら負極用材料について説明し、第2の発明に使用される負極合材については、後述する2-1. 負極合材において説明する。

【0024】

(負極活物質粒子)

前記負極活物質粒子は、Si単体及びSiOからなる群より選ばれる少なくとも一種の活物質を含む。

負極活物質がSi単体を含む場合には、前記式(A)及び式(B)（これらの式中、M = Si）に示す、いわゆる電気化学的合金化反応に伴い、SiはLiイオンを挿入・離脱することができる。

一方、負極活物質がSiOを含む場合には、前記式(C)（これらの式中、M = Si）に示す電気化学反応によりSi単体が生成するため、引き続き電気化学的合金化反応が進行する。

【0025】

さらに、負極活物質粒子は、BET比表面積が $1.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $14.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の範囲内である。BET比表面積が当該範囲内にあると、負極活物質粒子同士の接触面積が小さく、これらの粒子が互いに凝集しにくくなる結果、負極中の負極活物質粒子の分散性が増し、負極活物質粒子と導電材とが表面接触することで、負極内の電子伝導パスが確保される。このため、容量維持率が向上する。また、BET比表面積が上記範囲にある

10

20

30

40

50

と、負極活物質粒子と固体電解質との接点であるイオン伝導パスを確保することができ、良好な負極性能を得ることができる。

以上より、負極活物質粒子のBET比表面積を $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内とすることで、負極内のイオン電子伝導パスを維持しつつ、電子伝導パスを維持し、全固体リチウムイオン二次電池のサイクル特性を良好に保つことができる。

イオン伝導パスと電子伝導パスをバランスよく維持するため、負極活物質粒子のBET比表面積は、 $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $13.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $13.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。

本開示において、負極活物質粒子のBET比表面積(m^2/g)は、カタログ値などの公知の値でもよいし、測定値でもよい。負極活物質粒子のBET比表面積(m^2/g)は、例えば、比表面積測定装置(商品名: NOVA e 2000、カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社製)を用いて測定することができる。

【0026】

負極中の負極活物質の割合は、特に限定されるものではないが、例えば40質量%以上であり、50質量%~90質量%の範囲内であってもよく、50質量%~70質量%の範囲内であってもよい。

Si単体及びSiOの形状には特に制限はなく、例えば、粒子状、膜状の形状等が挙げられる。

【0027】

負極活物質粒子のBET比表面積は、少なくとも通電前の全固体リチウムイオン二次電池において、上記範囲内であればよい。電池作製後であっても、充放電を数回行う程度であれば、負極活物質粒子のBET比表面積はそれほど大きく変動しない。例えば、作製後の電池について、製品としての出荷前に試験的に充放電をした場合、負極内の少なくとも7~8割の負極活物質粒子については、BET比表面積が上記範囲内であると考えられる。

【0028】

負極活物質粒子は、上記の条件を満たすSi単体及びSiOからなる群より選ばれる少なくとも一種にLiブレード処理を行った物質を含んでいてもよい。このような負極活物質粒子を用いることで、負極の不可逆容量を減少させることができる。ここで、Liブレードの手法として、一般的に用いられている手法であれば特に制限はないが、例えば電気化学的手法、熱反応法、有機Liへの浸漬法等が挙げられる。

【0029】

また、負極活物質粒子は、上記の条件を満たすSi単体及びSiOからなる群より選ばれる少なくとも一種に表面導電化処理を行った物質を含んでいてもよい。このような負極活物質粒子を用いることで、負極内の電子伝導パスをより良好に維持することができる。ここで、導電化処理として一般的に用いられている手法であれば特に制限はないが、例えば炭素被覆が挙げられる。

【0030】

負極活物質のメディアン径D50は、 $0.1 \sim 6.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。メディアン径とは、粒子の粒径を小さい順に並べた場合に、粒子の累積体積が全体積の半分(50%)となる径である。メディアン径D50が $0.1 \sim 6.0 \mu\text{m}$ の負極活物質粒子を用いることで、負極活物質と固体電解質との接触点を維持しつつ、負極活物質粒子の分散性を高めることができる。負極活物質粒子の粒径は、より好ましくは $2.4 \sim 5.6 \mu\text{m}$ である。

負極活物質粒子のメディアン径; D50(μm)は、例えば、動的光散乱(DLS)式粒子径分布測定装置(商品名: ナノトラックウェーブ、マイクロトラック・ウェーブ株式会社製)を用いて測定することができる。

【0031】

(固体電解質)

負極中の固体電解質は、結晶性材料であっても良く、非晶性材料であっても良く、全固

10

20

30

40

50

体リチウムイオン二次電池に使用できるものであれば、特に制限はないが、 Li イオンの伝導度が高い酸化物系非晶質固体電解質、硫化物系非晶質固体電解質、結晶質酸化物・窒化物等が好ましく用いられる。固体電解質材料は、例えばガラスであっても良く、結晶化ガラス（ガラスセラミックス）であっても良い。

前記酸化物系非晶質固体電解質としては、例えば $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 等が挙げられ、前記硫化物系非晶質固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 等が挙げられる。また、前記結晶質酸化物・窒化物等としては、 LiI 、 Li_3N 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ ($w < 1$)、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

負極中の固体電解質の割合は、特に限定されるものではないが、例えば 10 質量% 以上であり、20 質量% ~ 50 質量% の範囲内であってもよく、25 質量% ~ 45 質量% の範囲内であってもよい。

負極中の負極活物質と固体電解質の比率は、これら 2 種類の材料の総質量を 100 質量% としたとき、負極活物質：固体電解質 = 85 質量% : 15 質量% ~ 30 質量% : 70 質量% であることが好ましく、負極活物質：固体電解質 = 80 質量% : 20 質量% ~ 40 質量% : 60 質量% であることがより好ましい。

【0032】

(導電材)

前記導電材は、負極中で、全固体リチウムイオン二次電池に使用できるものであれば、特に制限はない。例えば、前記導電材の原料は、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック等のカーボンブラック、カーボンナノチューブ、及び、カーボンナノファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素系素材であってもよい。

電子伝導性の観点から、カーボンナノチューブ、及び、カーボンナノファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素系素材であってもよく、当該カーボンナノチューブ、及び、カーボンナノファイバーは V G C F (気相法炭素繊維) であってもよい。

負極中の導電材の割合は、特に限定されるものではないが、例えば 1.0 質量% 以上であり、1.0 質量% ~ 12 質量% の範囲内であってもよく、2.0 質量% ~ 10.0 質量% の範囲内であってもよい。

【0033】

負極には上記成分以外に、結着剤などの他の成分が含まれていてもよい。

前記結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ブチレンゴム (BR)、アミン変性ブチレンゴム (ABR)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、ポリビニルブチラール (PVB)、アクリル樹脂等を用いることができ、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) であってもよい。

エネルギー密度が高くなることから、本開示に係る負極は、負極活物質以外の成分が少ないものであってもよい。

【0034】

本開示においては、負極中における負極活物質粒子の分散性が向上し、よって全固体電池の耐久性能が向上するという観点から、負極の体積を 100 体積% としたときの導電材の体積割合 (%) を、負極活物質粒子の BET 比表面積により除して得られる値が、0.12 以上 6.03 以下の範囲内であることが好ましい。以下、導電材の体積割合を前記負極活物質粒子の BET 比表面積により除して得られる値を、C/S 値という場合がある。

なお本開示において、負極中の各材料の体積割合は、各材料の真密度から算出される値である。この体積割合の算出に際し、負極中の空隙は考慮に入れないものとする。

なお、第 2 の発明においては、C/S 値の算出に必要な導電材の体積割合 (%) は、後述する負極合材の体積を 100 体積% としたときの値とする。

【0035】

10

20

30

40

50

本開示におけるC/S値は、負極中の導電材の体積割合と、負極活物質粒子のBET比表面積とのバランスを示す指標である。C/S値が低すぎる場合や、高すぎる場合には、下記の問題が生じる。

C/S値が0.12未満である場合とは、負極中の導電材の体積割合に比して、BET比表面積が高すぎる場合を意味する。この場合の例としては、導電材が少なすぎるため負極中に隙間が多く生じる場合や、BET比表面積が大きいため負極活物質粒子同士の接触面積が大きくなる場合等が考えられる。このうち、負極中に隙間が多く生じる場合には、負極活物質粒子の分布する領域が絞られるため、負極活物質粒子の偏在が生じるおそれがある。また、負極活物質粒子同士の接触面積が大きくなる場合には、当該粒子同士が凝集しやすくなるおそれがある。したがって、これらいずれの場合においても、負極活物質粒子の分布が不均一となる結果、負極活物質粒子が少ない部分では電子伝導パスが狭くなり、容量維持率の低下につながる。

一方、C/S値が6.03を超える場合には、負極中の導電材の体積割合が高くなりすぎるため、負極中の電子伝導パスよりも、むしろイオン伝導パスに支障が生じる結果、抵抗が増加するおそれがある。

イオン伝導パスと電子伝導パスをバランスよく維持するため、C/S値は0.70以上5.00以下であってもよく、0.66以上4.11以下であってもよい。

【0036】

導電材の体積割合及び負極活物質粒子のBET比表面積を予め算出することにより、得られる負極中のイオン伝導パスと電子伝導パスのバランスについて、おおよその予測がつく。

例えば、BET比表面積の大きい負極活物質粒子を用いる場合、負極が十分な量の導電材を含んでいれば、C/S値は0.12以上6.03以下の範囲内に収まる可能性があり、その結果、負極がイオン伝導パスと電子伝導パスの両方をバランス良く含むことが予測できる。

また、例えば、負極中の導電材を減らしても、BET比表面積の小さい負極活物質粒子を用いるならば、C/S値は0.12以上6.03以下の範囲内に収まる可能性があり、その結果、上記同様にイオン伝導パスと電子伝導パスの両方をバランス良く含む負極が得られることが予測できる。

C/S値を参照すると、使用する負極活物質粒子のBET比表面積に合わせて導電材の体積割合を決めることができ、それによって容量の低下が起こりづらい全固体リチウムイオン二次電池を製造することができる。

【0037】

負極の平均厚さは、 $1\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

本開示の全固体リチウムイオン二次電池を構成する各層の平均厚さは、電子顕微鏡等を用いて対象となる層の3～10か所の厚さを測定し、その結果を平均して得られる値とする。

【0038】

負極は、負極集電体を備えていてもよい。

負極集電体としては、例えば、銅及び銅合金などが使用でき、銅にNi、Cr、Cなどをめっき、蒸着したのもも使用できる。

【0039】

1-2. 正極

前記正極は、全固体リチウムイオン二次電池の正極として機能するものであれば、特に制限はないが、通常、Liを含有する正極活物質を含み、必要に応じ、結着剤、固体電解質、導電材、及び増粘材等の他の成分を含む。

本開示においてLiを含有する正極活物質は、Li元素を含む活物質であれば特に制限されるものではない。負極活物質との関係で電池化学反応上の正極活物質として機能し、Liイオンの移動を伴う電池化学反応を進行させる物質であれば、特に制限されず正極活

10

20

30

40

50

物質として用いることができ、従来リチウムイオン電池の正極活物質として知られている物質も、本開示において用いることができる。

正極活物質の原料としては、全固体リチウムイオン二次電池に使用できるものであれば、特に制限はない。例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (MがAl、Mg、Co、Fe、Ni、Znから選ばれる1種以上の元素)で表される組成の異種元素置換Li-Mnスピネル、チタン酸リチウム (Li_xTiO_y)、リン酸金属リチウム (LiMPO_4 、M = Fe、Mn、Co、Ni等)等を挙げることができる。

前記正極活物質は、リチウムイオン伝導性を有し、かつ、活物質や固体電解質と接触しても流動しない物質を含有する被覆層を有していてもよい。当該物質としては、例えば、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_3PO_4 が挙げられる。

前記正極活物質の形状は特に限定されないが、膜状であっても粒子状であってもよい。

正極中の正極活物質の割合は、特に限定されるものではないが、例えば60質量%以上であり、70質量%~95質量%の範囲内であってもよく、80質量%~90質量%の範囲内であってもよい。

【0040】

正極は、正極集電体を備えていてもよい。

正極集電体としては、例えば、SUS、Ni、Cr、Au、Pt、Al、Fe、Ti、Znなどが使用でき、これら各材料にNi、Cr、Cなどをめっき、蒸着したものも使用できる。

【0041】

正極で使用される固体電解質の原料は、全固体リチウムイオン二次電池に使用できるものであれば、特に制限はないが、負極で使用される固体電解質の原料と同様に、Liイオンの伝導度が高い酸化物系非晶質固体電解質、硫化物系非晶質固体電解質、結晶質酸化物・窒化物等が好ましく用いられる。

正極中の正極活物質と固体電解質の比率は、これら2種類の材料の総質量を100質量%としたとき、正極活物質：固体電解質 = 90質量%：10質量%~30質量%：70質量%であることが好ましく、正極活物質：固体電解質 = 80質量%：20質量%~50質量%：50質量%であることがより好ましい。

導電材、結着剤の原料としては、負極で使用する材料と同様のものを用いることができる。

正極の平均厚さは、 $1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0042】

1-3. 固体電解質層

前記固体電解質層も、全固体リチウム二次電池の固体電解質層として機能するものであれば、特に制限はないが、通常、固体電解質原料を含み、必要に応じ、結着剤等の他の成分を含む。

固体電解質、結着剤の原料としては、負極で使用する材料と同様のものを用いることができる。

【0043】

固体電解質層中の固体電解質原料の割合は、特に限定されるものではないが、例えば50質量%以上であり、70質量%~99.99質量%の範囲内であってもよく、90質量%~99.9質量%の範囲内であってもよい。

固体電解質層の平均厚さは、 $0.1\mu\text{m}$ ~ $300\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0044】

2. 全固体リチウムイオン二次電池の製造方法

全固体リチウムイオン二次電池の製造方法は、本開示の全固体リチウムイオン二次電池

10

20

30

40

50

が製造できる方法であれば、特に制限はない。例えば、正極合材と、負極活物質、導電材及び固体電解質を含有する負極合材との間に、固体電解質材料部を配置することにより、本開示の全固体リチウムイオン二次電池が得られる。

【0045】

全固体リチウムイオン二次電池に通電することにより、上記式(A)に示すような電気化学的合金化反応が起こる結果、負極活物質中のSi単体がリチウムイオンと反応し、Si単体とLiとの合金が生成する。

全固体リチウムイオン二次電池に通電する方法には特に制限はないが、効率よく上記式(A)に示すような、電気化学的合金化反応を進行させるため、電流密度を $0.1 \sim 6.0 \text{ mA/cm}^2$ の範囲としてもよいし、電圧を $4.1 \sim 4.7 \text{ V (vs Li/Li}^+)$ の範囲としてもよい。

【0046】

以下、負極合材、正極合材、固体電解質材料部、及び、全固体リチウムイオン二次電池の例について述べる。

【0047】

2-1. 負極合材

負極合材は、負極活物質粒子、導電材、及び、固体電解質を含有するものである。当該負極活物質粒子は、Si単体及びSiOからなる群より選ばれる少なくとも一種の活物質を含み、かつ当該負極活物質粒子のBET比表面積が $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内であれば特に制限はない。このような負極合材及び当該負極合材から製造される負極は、その内部において、負極活物質粒子が均一に分布し、負極活物質粒子と導電材との表面接触を偏りなく確保した状態を維持することができる。

負極合材は、前記負極活物質粒子、前記導電材、及び、前記固体電解質以外に、必要に応じ、結着剤などの他の成分を含むものであってもよい。

【0048】

負極活物質粒子、導電材、固体電解質、及び、必要に応じ含有される結着剤の成分の原料としては、1-1. 負極で例示したものと同様の原料を用いることができる。

前記負極合材を形成するための原料、すなわち負極合材用原料は、負極活物質粒子、導電材、固体電解質、及び、必要に応じ含有される結着剤の原料以外の成分を含んでいてもよく、さらに、負極合材を形成する途中で除去される成分を含んでいてもよい。負極合材用原料中に含まれるが、負極合材を形成する途中で除去される成分としては、溶剤や除去可能な結着剤が挙げられる。除去可能な結着剤としては、負極合材を形成するときには結着剤として機能するが、負極合材を得る工程で焼成することにより分解又は揮散等し除去され、結着剤を含まない負極合材とすることができる、結着剤を用いることができる。

【0049】

負極合材を形成する方法にも、特に制限はない。Si単体及びSiOからなる群より選ばれる少なくとも一種の活物質を含み、かつBET比表面積が $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内の負極活物質粒子を用いれば、形成される負極合材及び当該負極合材から製造される負極中において、負極活物質粒子の均一な分布、及び負極活物質粒子と導電材との表面接触を偏りなく確保した状態を維持できるためである。

負極合材を形成する方法としては、例えば、負極合材用原料の粉末を圧縮成形する方法が挙げられる。負極合材用原料の粉末を圧縮成形する場合には、通常、 $400 \sim 1,000 \text{ MPa}$ 程度のプレス圧を負荷する。また、ロールプレスでもよく、その際の線圧は $10 \sim 100 \text{ kN/cm}$ としてもよい。また、圧縮成形する場合には、予め加熱した上で行ってよく、その際の温度は $60 \sim 250$ としてもよい。

また、除去可能な結着剤を含む負極合材用原料の粉末を圧縮成形した後、焼成することにより結着剤を除去する方法や、溶剤及び除去可能な結着剤を含む負極合材用原料の分散液を固体電解質材料部の上又は他の支持体の上に塗布、乾燥して負極合材の形状に形成した後、焼成することにより結着剤を除去する方法などを行うことができる。

【0050】

10

20

30

40

50

なお、第2の発明においては、負極が、負極活物質粒子、導電材、及び固体電解質を含有する負極合材を用いて形成される。ここでいう負極合材は、上記負極合材を意味する。

【0051】

負極合材の体積を100体積%としたときの導電材の体積割合(%)を、負極活物質粒子のBET比表面積により除して得られる値(C/S値)が、0.12以上6.03以下の範囲内であることが好ましい。C/S値が当該範囲内であることが好ましい理由は、上記1-1.負極において説明した理由と同様である。

【0052】

2-2.正極合材

本開示の製造方法において、正極合材は、例えば、Liを含有する正極活物質原料を含み、必要に応じ、結着剤、固体電解質、及び導電材等の他の原料を含む。

結着剤、導電材、固体電解質等の他の原料としては、上記1-2.正極で例示したものと同様の原料を用いることができる。

【0053】

正極合材を形成するための原料、すなわち正極合材用原料は、さらに、正極合材を形成する途中で除去される成分を含んでいてもよい。正極合材用原料中に含まれるが、正極合材を形成する途中で除去される成分としては、負極合材用原料に含有させることができる溶剤や除去可能な結着剤と同様の成分が挙げられる。

正極合材を形成する方法としては、負極合材を形成する方法と同様の方法が挙げられる。

【0054】

2-3.固体電解質材料部

本開示の製造方法において、固体電解質材料部は、例えば、固体電解質原料を含み、必要に応じ、他の成分を含む。

固体電解質原料としては、1-3.固体電解質層で例示したものと同様の原料を用いることができる。

【0055】

固体電解質材料部中の固体電解質原料の割合は、特に限定されるものではないが、例えば50質量%以上であり、70質量%~99.99質量%の範囲内であってもよく、90重量%~99.9質量%の範囲内であってもよい。

固体電解質材料部に含まれる他の成分も、1-3.固体電解質層で例示したものと同様の材料を用いることができる。

【0056】

固体電解質材料部を形成する方法としては、固体電解質原料及び必要に応じ他の成分を含む固体電解質材料の粉末を圧縮成形する方法が挙げられる。固体電解質材料の粉末を圧縮成形する場合には、通常、負極合材の粉末を圧縮成形する場合と同様に、400~1,000MPa程度のプレス圧を負荷する。また、ロールプレスでもよく、その際の線圧は10~100kN/cmとしてもよい。また、圧縮成形する場合には、予め加熱した上で行ってよく、その際の温度は60~250としてもよい。

また、他の方法としては、固体電解質原料及び必要に応じ他の成分を含有する固体電解質原料の溶液又は分散液を用いたキャスト成膜法などを行うことができる。

【0057】

2-4.全固体リチウムイオン二次電池

本開示の製造方法において、本開示において全固体リチウムイオン二次電池は、例えば、正極合材、固体電解質材料部、及び、負極合材がこの順序で配列され、直接または他の材料からなる部分を介して接合しており、さらに、正極合材上の固体電解質材料部が存在する位置とは反対側(正極合材の外方側)、及び、負極合材上の固体電解質材料部が存在する位置とは反対側(負極合材の外方側)のうちの片方又は両方の側に、他の材料からなる部分が接合していてもよい配列構造を有する各部の集合体(正極合材-固体電解質材料部-負極合材集合体)である。

10

20

30

40

50

前記全固体リチウムイオン二次電池は、正極合材側から固体電解質材料部を經由して負極合材側に至る方向へ通電できる限り、他の材料からなる部分が付属していてもよい。正極合材と固体電解質材料部の間には、例えば、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_3PO_4 のような被覆層が設けられていてもよい。正極合材の外方側及び負極合材の外方側のいずれか一方又は両方の側には、例えば、集電体、外装体が付属していてもよい。

上記全固体リチウムイオン二次電池は、典型的には、正極合材、負極合材、及び、前記正極合材と前記負極合材の間に配置された固体電解質材料部が直接接合し、且つ、正極合材の外方側及び負極合材の外方側のいずれにも他の材料からなる部分が接合していない配列構造を有する集合体である。

【0058】

全固体リチウムイオン二次電池を作製する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、粉体圧縮成形の圧縮シリンダ内に、負極合材用原料の粉末を投入し均一な厚みに堆積して負極合材用原料粉末層を形成し、その負極合材用原料粉末層の上に、固体電解質粉末及び必要に応じ他の成分を含む固体電解質用原料の粉末を投入し均一な厚みに堆積して固体電解質原料粉末層を形成し、その固体電解質用原料粉末層の上に、Liを含有する正極活物質を含む正極合材用原料の粉末を投入し均一な厚みに堆積して正極合材用原料粉末層を形成した後、このようにして形成された3層の粉末堆積層を有する粉末堆積体を一度に圧縮成形することにより、全固体リチウムイオン二次電池を作製してもよい。

【0059】

また、固体電解質材料部、負極合材、及び、正極合材は、粉体圧縮成形以外の手法で作製してもよい。具体的な方法は、本明細書中で上記したとおりである。例えば、固体電解質材料部は、固体電解質を含む固体電解質原料の溶液又は分散液を用いたキャスト成膜法や、ダイコーターによる塗工法により成形してもよい。負極合材及び正極合材は、例えば、負極合材用原料又は正極合材用原料の粉末、及び、除去可能な結着剤を含む分散液を固体電解質材料部の上に塗布することにより塗膜を形成した後、この塗膜を加熱して塗膜から結着剤を除去する方法や、あるいは、負極合材用原料又は正極合材用原料、及び、除去可能な結着剤を含む粉末を圧縮成形して正極合材又は負極合材の形状とした後、この成形体を加熱して塗膜から結着剤を除去する方法により成形してもよい。負極合材及び正極合材については、電極密度を高めるため、圧縮成形前に予め緻密化プレスを行ってもよい。

また、負極合材及び正極合材は、固体電解質材料部以外の支持体上に形成してもよい。その場合、当該支持体から負極合材及び正極合材を剥離し、剥離した負極合材又は正極合材を、固体電解質材料部の上に接合する。

【0060】

全固体リチウムイオン二次電池は、通常、拘束治具を用いて所定の拘束圧にて拘束し、充放電に供する。このとき、拘束方法は特に限定されない。拘束方法としては、ボルトの拘束トルクを利用する方法等が例示できる。

【0061】

本開示に係る全固体リチウムイオン二次電池の放電容量維持率の算出方法の例を以下に述べる。

まず、所定の電圧まで定電流定電圧充電を行う。次に、充電後の電池について定電流定電圧放電を行う。この充電から放電までを1サイクルとし、Xサイクルまで繰り返す。

下記式(D)より、Xサイクル後の放電容量維持率を算出する。

$$\text{式(D)} \quad r = C_x / C_{1st} \times 100$$

ここで、上記式(D)中、rはXサイクル後の放電容量維持率(%)を、 C_x はXサイクル目の放電容量(mAh)を、 C_{1st} は1サイクル目の放電容量(mAh)を、それぞれ意味する。Xの値には特に制限はないが、負極中における負極活物質粒子の偏在は、初期の放電容量維持率に影響を与えやすいため、Xは10以下であってもよく、5であってもよい。

【0062】

合金系負極活物質を用いる全固体リチウムイオン二次電池においては、初期充放電後の

10

20

30

40

50

容量維持率の差が、その後の耐久性能を左右する。例えば、後述する実施例 3 と比較例 1 との対比において、たった 5 サイクル後の容量維持率につき 0.2% もの差が生じている。初期充放電後の 0.2% の容量維持率の差はサイクルを重ねるごとに広がるため、比較例 1 は、実施例 3 と比較して、重大な欠陥を抱えているものといえる。

【0063】

例えば、全固体リチウムイオン二次電池を自動車に搭載する場合、1 週間に 1 ~ 2 回の充放電が行われ、10 年間使用した後に電池交換することを想定すると、500 ~ 1000 回の充放電が繰り返されることになる。

5 回の充放電後において、容量維持率に例えば 0.2% の差がある場合、容量低下の原因である劣化現象が充放電サイクルにより継続的に起きると、僅か 50 回の充放電サイクル後でも、比較例 1 のケースで容量維持率は 60%、実施例 3 のケースで容量維持率は 78% と見積もられ、これらの差は 18% に拡大する。上記したような長期間の使用を想定した耐久性能の高い二次電池が求められている点を考慮すると、5 回の充放電後での容量維持率が 0.2% 差であっても大きな有意差となる。これは、充放電サイクルの繰り返しの際に生じる負極活物質の膨張と収縮により、負極内部の負極活物質と導電材との電気的な接合、並びに、負極表面と固体電解質との間の電気化学的な接触が徐々に低下することで、その容量維持率が徐々に低下することによるものと推察される。

【0064】

また、本研究者らにより、例えば高温条件下での加速試験を継続して行った場合、5 サイクル後の容量維持率の差は、さらにサイクルを重ねた後には非常に大きな差に拡大することが実際に確認されている。これは、サイクルの増加に伴い劣化が加速していくことや、初期劣化が全体の劣化のおよそ 1 ~ 1.5% 程度であることによるものと推測される。

例えば電子伝導パスに関しては、電子伝導パスが一旦切断されると、反応が一部分に集中する結果、Si あたりの体積変化量が増加することで、電子伝導パスの切断がさらに進行し易くなることによるものと推測される。その結果として、サイクル数の増加に伴い、初期サイクルの時点と比較して、負極活物質の劣化が進行し易くなる。

なお、初期劣化としては、負極活物質以外での劣化、例えば正極での劣化や固体電解質層での劣化などが考えられ、これらは合計でも 1 ~ 1.5% 程度である。このため、初期容量維持率が 98.5% を下回る場合には、負極活物質の劣化が進行していると考えられる。初期段階の 5 サイクルで劣化が生じた場合には、その後に連続的に劣化が進行することで、大幅な容量低下につながると考えられる。

【実施例】

【0065】

以下に、実施例を挙げて、本開示を更に具体的に説明するが、本開示は、この実施例のみに限定されるものではない。

【0066】

1. Si 粒子の製造

[製造例 1]

塊状金属珪素 (Simcoa Operations 製、ケミカルグレードシリコン) を原料とし、ロールクラッシャーミル (マキノ製、MRCW1) を用いて粗粉碎を行った。得られた粗粉碎粉末を、さらにクロスジェットミル (栗本鐵工所製、KJ-25) を用いて、セパレータ回転設定周波数 125 Hz にて微粉碎及び分級し、サイクロン下の回収容器から Si 粒子を回収した。

以上の工程により、BET 比表面積が $1.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、メディアン径 D_{50} が $5.3 \mu\text{m}$ の Si 粒子 (製造例 1) が得られた。

【0067】

[製造例 2]

原料として、塊状金属珪素 (Simcoa Operations 製、ケミカルグレードシリコン) を粒状多結晶珪素 (REC Silicon 製、ソーラーグレードシリコン) に変更したこと以外は、製造例 1 と同様にして、Si 粒子 (製造例 2) を得た。Si 粒

10

20

30

40

50

子（製造例 2）の BET 比表面積は $2.20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、メディアン径 D_{50} は $5.2 \text{ }\mu\text{m}$ である。

【0068】

[製造例 3]

クロスジェットミルのセパレータ回転設定周波数を 300 Hz に変更したこと以外は、製造例 2 と同様にして、Si 粒子（製造例 3）を得た。Si 粒子（製造例 3）の BET 比表面積は $3.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、メディアン径 D_{50} は $2.5 \text{ }\mu\text{m}$ である。

【0069】

[製造例 4]

粒状多結晶珪素（REC Silicon 製、ソーラーグレードシリコン）を原料とし、ロールクラッシャーミル（マキノ製、MRCW1）を用いて粗粉碎を行った。得られた粗粉碎粉末を、さらにクロスジェットミル（栗本鐵工所製、KJ-25）を用いて、セパレータ回転設定周波数 300 Hz にて微粉碎及び分級し、バグフィルター下の回収容器から Si 粒子を回収した。

以上の工程により、BET 比表面積が $13.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、メディアン径 D_{50} が $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ の Si 粒子（製造例 4）が得られた。

【0070】

[製造例 5]

塊状金属珪素（Simcoa Operations 製、ケミカルグレードシリコン）を原料とし、ロールクラッシャーミル（マキノ製、MRCW1）を用いて粗粉碎を行った。得られた粗粉碎粉末を、さらにクロスジェットミル（栗本鐵工所製、KJ-25）を用いて、セパレータ回転設定周波数 300 Hz にて微粉碎及び分級し、バグフィルター下の回収容器から Si 粒子を回収した。

以上の工程により、BET 比表面積が $14.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、メディアン径 D_{50} が $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ の Si 粒子（製造例 5）が得られた。

【0071】

[製造例 6]

クロスジェットミルのセパレータ回転設定周波数を 123 Hz に変更したこと以外は、製造例 2 と同様にして、Si 粒子（製造例 6）を得た。Si 粒子（製造例 6）の BET 比表面積は $2.19 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、メディアン径 D_{50} は $5.5 \text{ }\mu\text{m}$ である。

【0072】

[比較製造例 1]

油拡散ポンプを備えた真空チャンバー内部に銅坩堝を設置し、塊状金属珪素 8 kg を投入してチャンバー内を $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した。次に、チャンバーに設置した直進型電子銃によって金属珪素塊の溶解を開始し、金属珪素塊の溶解後、ステンレスからなる蒸着基板の温度を 300 に制御しながら、出力密度 $1.0 \text{ kW} / \text{cm}^2$ にて蒸着を 7 時間継続した。その後、チャンバー内温度を常温まで自然冷却してから大気開放して蒸着珪素塊 0.8 kg を得た。

上記のようにして得られた蒸着珪素塊を原料とし、ロールクラッシャーミル（マキノ製、MRCW1）を用いて、粗粉碎を行った。得られた粗粉碎粉末を、さらにクロスジェットミル（栗本鐵工所製、KJ-25）を用いて、セパレータ回転設定周波数 300 Hz にて微粉碎及び分級し、バグフィルター下の回収容器から Si 粒子を回収した。

以上の工程により、BET 比表面積が $21.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、メディアン径 D_{50} が $0.3 \text{ }\mu\text{m}$ の Si 粒子（比較製造例 1）が得られた。

【0073】

[参考製造例 1]

Si 粒子として、高純度化学社製の SIE22PB を使用した。この Si 粒子の BET 比表面積は $2.11 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、メディアン径 D_{50} は $5.5 \text{ }\mu\text{m}$ である。

【0074】

2. 全固体リチウムイオン二次電池の製造

10

20

30

40

50

[実施例 1]

(1) 負極合材形成工程

容器に下記負極用原料を加えた。

- ・負極活物質粒子：S i 粒子（製造例 1）
- ・硫化物系固体電解質：L i ₂ S - P ₂ S ₅ 系ガラスセラミック
- ・導電材：V G C F
- ・結着剤：P V d F 系バインダーの 5 質量 % 酪酸ブチル溶液

得られる負極合材の総体積を 100 % としたときに導電材の体積割合が 2 . 5 体積 % となるように、上記負極用原料の混合物中の導電材の含有量を調整した。

容器中の混合物を、超音波分散装置（エスエムテー社製、U H - 50）により 30 秒間攪拌した。次に、容器を振とう器（柴田科学社製、T T M - 1）で 30 分間振とうさせ、負極合材用原料を調製した。

アプリケーションを用いてブレード法により負極合材用原料を銅箔（負極集電体、U A C J 製箔社製）の片面上に塗工した。この負極合材用原料を、100 のホットプレート上で 30 分間乾燥させ、負極合材を形成した。

【 0075 】

(2) 正極合材形成工程

容器に下記正極用原料を加えた。

- ・正極活物質原料：L i N i _{1 / 3} C o _{1 / 3} M n _{1 / 3} O ₂ 粒子（平均粒径：6 μ m）
- ・硫化物系固体電解質：L i ₂ S - P ₂ S ₅ 系ガラスセラミック
- ・導電材：V G C F
- ・結着剤：P V d F 系バインダーの 5 質量 % 酪酸ブチル溶液

容器中の混合物を、超音波分散装置（エスエムテー社製、U H - 50）により 30 秒間攪拌した。次に、容器を振とう器（柴田科学社製、T T M - 1）で 3 分間振とうさせた。さらに、容器中の混合物を超音波分散装置により 30 秒間攪拌して、正極合材用原料を調製した。

アプリケーションを用いてブレード法により正極合材用原料をアルミニウム箔（正極集電体、昭和電工製）の片面上に塗工し、正極合材を形成した。この正極合材を、100 のホットプレート上で 30 分間乾燥させた。

【 0076 】

(3) 固体電解質層形成工程

容器に下記固体電解質層用原料を加えた。

- ・硫化物系固体電解質：L i ₂ S - P ₂ S ₅ 系ガラスセラミック
- ・結着剤：B R 系バインダーの 5 質量 % ヘプタン溶液

容器中の混合物を、超音波分散装置（エスエムテー社製、U H - 50）により 30 秒間攪拌した。次に、容器を振とう器（柴田科学社製、T T M - 1）で 30 分間振とうさせ、固体電解質層用原料を調製した。

アプリケーションを用いてブレード法により固体電解質層用原料を基材（アルミニウム箔、昭和電工製）の片面上に塗工し、固体電解質層を形成した。この固体電解質層を、100 のホットプレート上で 30 分間乾燥させた。

【 0077 】

(4) 全固体リチウムイオン二次電池作製工程

負極集電体（銅箔）上に形成された負極合材の上に、さらに固体電解質材料部を積層した。この積層体をロールプレス機にセットし、下記プレス条件下でプレスすることによって、負極側積層体 I（固体電解質材料部 / 負極合材 / 負極集電体）を得た。

< 負極側積層体 I のプレス条件 >

プレス圧力：約 630 M P a（線圧：20 k N / c m）

プレス温度：25

【 0078 】

10

20

30

40

50

正極集電体（アルミニウム箔）上に形成された正極合材の上に、さらに固体電解質材料部を積層した。この積層体をロールプレス機にセットし、下記プレス条件下でプレスすることによって、正極側積層体 I（固体電解質材料部 / 正極合材 / 正極集電体）を得た。なお、負極側積層体 I の面積が正極側積層体 I の面積よりも大きくなるように、正極側積層体 I を負極側積層体 I よりも一回り小さく作製した。

< 正極側積層体 I のプレス条件 >

プレス圧力：約 7 1 0 M P a（線圧：2 0 k N / c m）

プレス温度：1 6 5

【 0 0 7 9 】

負極側積層体 I の固体電解質材料部側に、さらに基材（アルミニウム箔）上の固体電解質層を貼り合わせた。得られた積層体を平面一軸プレス機にセットし、下記プレス条件下で仮プレスすることによって、基材上の固体電解質層を、負極側積層体 I の固体電解質材料部と一体化させた。

< 仮プレス条件 >

プレス圧力：1 0 0 M P a

プレス温度：2 5

プレス時間：1 0 秒間

その後、固体電解質層側のアルミニウム箔を剥離し、負極側積層体 I I（固体電解質材料部 / 負極合材 / 負極集電体）を得た。

【 0 0 8 0 】

正極側積層体 I と負極側積層体 I I について、固体電解質材料部が形成された面同士が互いに接するように重ね合わせ、得られた積層体を平面一軸プレス機にセットし、下記最終プレス条件下でプレスすることによって、全固体リチウムイオン二次電池を得た。

< 最終プレス条件 >

プレス圧力：2 0 0 M P a

プレス温度：1 3 5

プレス時間：1 分間

全固体リチウムイオン二次電池は拘束治具を用いて所定の拘束圧にて拘束し、後述の放電試験を行った。

【 0 0 8 1 】

[実施例 2 - 実施例 8、比較例 1 - 比較例 2]

実施例 1 の「(1) 負極合材形成工程」に使用した負極活物質粒子の種類、及び同「(1) 負極合材形成工程」において得られる負極合材の総体積を 1 0 0 % としたときの導電材の体積割合をそれぞれ下記表 1 に示すように替えたこと以外は、実施例 1 と同様に全固体リチウムイオン二次電池（実施例 2 - 実施例 8、比較例 1 - 比較例 2）を製造した。

【 0 0 8 2 】

3 . 評価

(1) 負極活物質粒子の B E T 比表面積及びメディアン径の算出

負極活物質粒子の B E T 比表面積 (m^2 / g) は、比表面積測定装置（商品名：NOVA Ae 2 0 0 0、カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社製）を用いて測定した。

負極活物質粒子のメディアン径；D 5 0 (μm) は、動的光散乱 (D L S) 式粒子径分布測定装置（商品名：ナノトラックウェーブ、マイクロトラック・ウェーブ株式会社製）を用いて測定した。

【 0 0 8 3 】

(2) 放電試験

上記各全固体リチウムイオン二次電池について、以下の方法により放電試験を行い、電池性能評価を行った。

まず、1 0 時間率 (1 / 1 0 C) で電圧 4 . 5 5 V まで定電流定電圧充電を行った。このとき、終止電流を 1 / 1 0 0 C とした。次に、充電後の電池について、電圧 2 . 5 V ま

10

20

30

40

50

で定電流定電圧放電を行った。

続いて、放電後の電池について電圧4.35Vまで定電流定電圧充電を行い、その後、電圧3.0Vまで定電流定電圧放電を行った。この4.35Vまでの充電及び3.0Vまでの放電を1サイクルとし、同様の充放電を5サイクル繰り返した。

下記式(D₁)より5サイクル後の放電容量維持率を算出した。

$$\text{式}(D_1) \quad r = C_5 / C_{1st} \times 100$$

(上記式(D₁)中、rは5サイクル後の放電容量維持率(%)を、C₅は5サイクル目の放電容量(mAh)を、C_{1st}は1サイクル目の放電容量(mAh)を、それぞれ意味する。)

【0084】

下記表1は、実施例1 - 実施例8及び比較例1 - 比較例2の5サイクル後の容量維持率を、負極活物質粒子の物性と併せて比較した表である。

【0085】

【表 1】

	負極活物質粒子			導電材の 体積割合 C (体積%)	C/S	5 サイクル後の 容量維持率 (%)
	製造番号	BET 比表面積 S (m^2/g)	粒径径 D50 (μm)			
実施例 1	製造例 1	1.9	5.3	2.5	1.32	98.7
実施例 2	製造例 2	2.20	5.2	2.5	1.14	98.7
実施例 3	製造例 3	3.4	2.5	2.5	0.74	98.5
実施例 4	製造例 4	13.9	0.2	2.5	0.18	98.8
実施例 5	製造例 5	14.2	0.2	2.5	0.18	98.9
実施例 6	製造例 6	2.19	5.5	4.8	2.19	98.8
実施例 7	製造例 6	2.19	5.5	9.2	4.20	99.0
実施例 8	製造例 6	2.19	5.5	13.2	6.03	98.8
比較例 1	比較製造例 1	21.7	0.3	2.5	0.12	98.3
比較例 2	参考製造例 1	2.11	5.5	0	0	98.0

【0086】

4. 考察

上記表 1 より、実施例 1 - 実施例 8 における 5 サイクル後の容量維持率は、比較例 1 における 5 サイクル後の容量維持率を 0.2% 以上も上回る。これは、比較例 1 に使用した負極活物質粒子の BET 比表面積が $21.7 \text{ m}^2/\text{g}$ と大きいのに対し、実施例 1 - 実施例 8 に使用した負極活物質粒子の BET 比表面積は $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内に留まるためである。

したがって、BET 比表面積が $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内の負極活物質粒子を使用することにより、BET 比表面積が当該範囲を外れる負極活物質粒子

10

20

30

40

50

を使用する場合と比較して、容量の低下が抑制でき、サイクル特性が良好であることが実証された。

【0087】

以下、グラフ及び上記表1を用いて、本開示の各パラメータ（BET比表面積 S 、及び C/S 値）と、全固体リチウムイオン二次電池の容量維持率との関係を検討する。

図2は、実施例1 - 実施例5及び比較例1の実験結果を比較したグラフである。図2は、縦軸に全固体リチウムイオン二次電池における5サイクル後の容量維持率を、横軸に負極活物質粒子のBET比表面積 S を、それぞれとったグラフである。実施例1 - 実施例5及び比較例1はいずれも、負極中の導電材の体積割合が2.5体積%のものである。

図2から分かるように、負極活物質粒子のBET比表面積が $1.9\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内（実施例1 - 実施例5）であれば、負極活物質粒子のBET比表面積がその範囲外の場合（比較例1）と比較して、全固体リチウムイオン二次電池における5サイクル後の容量維持率が高いことが分かる。

10

【0088】

また、上記表1から分かるように、比較例2に使用した負極活物質粒子は、BET比表面積が $1.9\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $14.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内であるが、導電材を含有していないため、5サイクル後の容量維持率は、98.0%と低いものであった。

【0089】

図3は、実施例1 - 実施例8及び比較例1 - 比較例2の実験結果を比較したグラフである。図3は、縦軸に全固体リチウムイオン二次電池における5サイクル後の容量維持率を、横軸に各電池に関する C/S 値を、それぞれとったグラフである。図3には、導電材の体積割合が2.5体積%である負極を用いた実験結果（実施例1 - 実施例5及び比較例1）と併せて、導電材の体積割合が0~13.2体積%である負極を用いた実験結果（実施例6 - 実施例8、比較例2）も示す。

20

図3から分かるように、プロットはグラフの左下から右上にかけて、上向きの弓なり状に分布している。より詳細には、図3より、 C/S 値が2.0未満の範囲内では全固体リチウムイオン二次電池の容量維持率が98.0~98.9%とばらつくが、その一方で C/S 値が2.0以上の範囲内では容量維持率が98.8~99.0%の範囲内に収束するという、大まかな傾向が分かる。

このように、 C/S 値が十分に大きい場合に容量維持率が高い水準に収束することは、以下の傾向を示唆する。すなわち、本開示における負極活物質粒子のBET比表面積には、下限値（ $1.9\text{ m}^2/\text{g}$ ）がある。したがって、 C/S 値を向上させ続けるためには、負極中の導電材量を増やし続ければよいとも思える。しかし、容量維持率の向上にも限度があり、 C/S 値が0.2以上の場合、負極中の導電材量の増加に対し、容量維持率の伸びは若干鈍くなる傾向があるといえる。

30

【符号の説明】

【0090】

1 固体電解質層

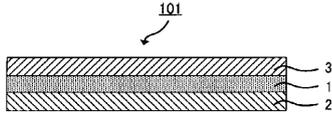
2 正極

3 負極

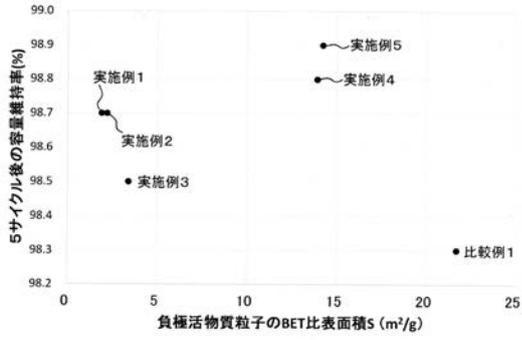
101 正極 - 固体電解質層 - 負極集合体

40

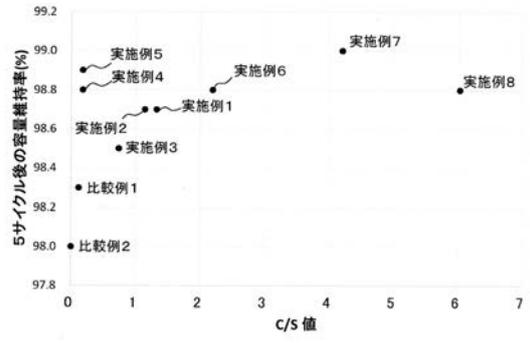
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<i>H 0 1 M 4/48 (2010.01)</i>	H 0 1 M 4/48	
<i>H 0 1 M 10/052 (2010.01)</i>	H 0 1 M 10/052	

(72)発明者 尾瀬 徳洋

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 濱 重規

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 谷口 一行

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

(72)発明者 山田 佳益

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

(72)発明者 中西 鉄雄

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL02 AL11 AL18 AM12 DJ08 DJ09 DJ16 EJ04

EJ07 HJ07

5H050 AA07 BA16 BA17 CA07 CA08 CA09 CB02 CB11 CB29 DA10

DA13 EA08 EA10 EA15 FA17 HA07